

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

H. Sugimoto  
11/13/03  
Q77877  
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 2 9 日  
Date of Application:

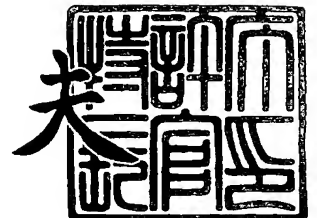
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 1 9 9 1 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 1 9 9 1 8 ]

出      願      人            住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155347

【提出日】 平成15年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 杉本 博之

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粉末成形用パウダー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有するポリマー粒子（A）を有し、下記要件①～③を充足する粉末成形用パウダー。

①：JIS K-7210（1976）に従い、荷重 21.18 N、温度 230℃で測定されるポリマー粒子（A）のメルトフローレートが、10 g/10 分以上であること。

②：粉末成形用パウダーの平均粒径が 200～350  $\mu$ m であること。

③：粒径が 150  $\mu$ m 以下であるパウダーの粉末成形用パウダー中の含有量が 25 重量％以下であること（ただし、粉末成形用パウダーを 100 重量％とする。）。

【請求項 2】 ポリマー粒子（A）が下記成分（1）～（3）を含有する請求項 1 記載の粉末成形用パウダー。

（1）：ポリオレフィン系樹脂

（2）：下記要件④を充足するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体

④：JIS K-6253（1997）に従い測定される A 硬度が 80 以下であること。

（3）：下記要件⑤～⑧のすべてを充足するビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物

⑤：下記（a）及び（b）の構造単位を含有するビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体を水添してなること。

（a）：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

（b）：下記（b1）及び（b2）から選ばれる少なくとも一種のブロック

（b1）：ビニル芳香族化合物と共役ジエンの共重合体ブロック

（b2）：共役ジエン重合体ブロック

⑥：ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物中のビニル芳香族化合物単位の含有量（T:重量％）が 10～18 重量％であること（ただし、ビニル

芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物を100重量%とする。))。

⑦：ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物中の水添共役ジエン単位の含有量を100重量%として、側鎖の炭素原子数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量(V：重量%)が60重量%を超えること。

⑧：(a) ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単位の含有量(S：重量% ただし、ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物中のビニル芳香族化合物単位の含有量を100重量%とする。)、要件⑥の(T)、要件⑦の(V)の関係が、下記式(I)を満足すること。

$$V \leq 0.375 \times S + 1.25 \times T + 40 \quad (\text{I})$$

【請求項3】 ポリマー粒子(A)が熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーからなるペレットを機械的に粉砕してなる粒子である請求項1または2に記載の粉末成形用パウダー。

【請求項4】 熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有するペレットを、該熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーのガラス転移温度以下に冷却した後に、該ペレットを内部の温度が $-72 \sim -88^{\circ}\text{C}$ であるミルを用いて粉砕する工程を有する請求項1～3いずれかに記載の粉末成形用パウダーの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、粉末成形用パウダーおよびその製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、熔融性、粉体流動性および作業性に優れる粉末成形用パウダー及びその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

自動車内装部品などの表皮材には、表面に皮しぼ、ステッチ等の複雑な凹凸模様を有すること、インストルメントパネルのバイザー部等の複雑なデザインを有することが求められており、該表皮材には粉末成形体が主に用いられている。該粉末成形体の成形に用いられるパウダーとしては、例えば、熱可塑性樹脂および

／または熱可塑性エラストマーからなるペレットを機械的方法（例えば冷凍粉碎法が挙げられる）により粉碎して得られるパウダーが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

**【0003】****【特許文献1】**

特開平5-5050号公報

**【特許文献2】**

特開2002-166498号公報

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーからなるペレットを機械的方法により粉碎して得られた従来のパウダーは熔融性や粉体流動性に優れるものの、粉末成形機のパウダーボックスへ投入する際や粉末成形過程において、該パウダーに含まれる小粒径のパウダーが作業環境中に飛散することがあり、作業性において十分満足のいくものではなかった。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、熔融性、粉体流動性および作業性に優れる粉末成形用パウダー及びその製造方法を提供することにある。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明の第一は、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有し、下記要件①～③のすべてを充足する粉末成形用パウダーに係るものである。

すなわち、本発明の第一は、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有するポリマー粒子（A）を有し、下記要件①～③を充足する粉末成形用パウダーに係るものである。

①：JIS K-7210（1976）に従い、荷重21.18N、温度230℃で測定されるポリマー粒子（A）のメルトフローレートが、10g/10分以上であること。

②: 粉末成形用パウダーの平均粒径が  $200 \sim 350 \mu\text{m}$  であること。

③: 粒径が  $150 \mu\text{m}$  以下であるパウダーの粉末成形用パウダー中の含有量が 25 重量% 以下であること (ただし、粉末成形用パウダーを 100 重量% とする。 ) 。

また、本発明の第二は、上記粉末成形用パウダーの製造方法に係るものである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポリマー粒子 (A) は、熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマーを含有してなる粒状体であり、該熱可塑性樹脂としては、後述するポリオレフィン系樹脂、ABS (アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体) 樹脂、ポリスチレン等から選ばれる少なくとも 1 種類であり、該熱可塑性エラストマーとしては、例えばオレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる (例えば、松崎昭二著 化学工業日報社 1991 年発行 「熱可塑性エラストマー組成物」を参照)。これらは、単独または 2 種以上組み合わせて用いられるが、熱可塑性エラストマーが得られる粉末成形体の柔軟性及び脱型性等の観点から好ましく使用される。

#### 【0007】

上記オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、ポリオレフィン系樹脂及びポリオレフィン系ゴムからなる組成物等が挙げられる。該オレフィン系熱可塑性エラストマーは、例えば特開平 5-5050 号公報、特開平 10-30036 号公報、特開平 10-231392 号公報、特開 2001-49052 号公報等に記載されている方法で製造することができる。

#### 【0008】

上記ポリオレフィン系樹脂とは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの炭素原子数 2~10 のオレフィン 1 種または 2 種以上から誘導される繰り返し単位を 50 重量% 以上含有する重合体であって、JIS K-625

3 (1997) のA硬度が98を超える重合体である。ポリオレフィン系樹脂はオレフィン以外の単量体から誘導される繰り返し単位を含有していてもよく、オレフィン以外の単量体としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどの炭素数4~8の共役ジエン；ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ジシクロオクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの炭素原子数5~15の非共役ジエン；酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸があげられる。

#### 【0009】

ポリオレフィン系樹脂としては、たとえば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、1-ブテン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-プロピレン-1-オクテン共重合体が挙げられる。これらポリオレフィン系樹脂は1種または2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0010】

ポリオレフィン系樹脂の中では、得られる粉末成形体の耐熱性の観点から、プロピレンから誘導される繰り返し単位の含有量が80重量%以上であるポリプロピレン系樹脂が好ましく使用される。該ポリプロピレン系樹脂のプロピレンから誘導される繰り返し単位の含有量は、より好ましくは90重量%以上であり、更に好ましくは95重量%以上である。

#### 【0011】

ポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート (MFR) は、粉末成形用パウダーの熔融性、得られる粉末成形体の機械的強度、耐磨耗性をより高める観点から



、好ましくは1.0～500 g/10分であり、より好ましくは50～400 g/10分であり、更に好ましくは100～300 g/10分である。なお、MFRは、JIS K-7210 (1976) に従って、温度230℃、荷重21.18 Nの条件で測定される。

#### 【0012】

上記ポリオレフィン系ゴムとは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチルプロピレン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセンなどの炭素原子数2～10のオレフィン1種または2種以上から誘導される繰り返し単位を50重量%以上含有する重合体であって、JIS K-6253 (1997) のA硬度が98以下の重合体である。ポリオレフィン系ゴムはオレフィン以外の単量体から誘導される繰り返し単位を含有していてもよく、オレフィン以外の単量体としては、たとえば、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレレン)、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどの炭素数4～8の共役ジエン；ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ジシクロオクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの炭素原子数5～15の非共役ジエン；酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸があげられる。

#### 【0013】

ポリオレフィン系ゴムとしては、たとえば、プロピレン単独重合体、1-ブテン単独重合体、2-メチルプロパン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-3-メチル-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-プロピレン-1-オクテン共重合体が

あげられ、これらポリオレフィン系ゴムは1種または2種以上組み合わせて用いられる。これらは公知の方法で製造することができる。

#### 【0014】

ポリオレフィン系ゴムの中では、粉末成形体の機械的強度をより高める観点から、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましく使用される。ここで、 $\alpha$ -オレフィンとしては、入手容易性の観点から、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

#### 【0015】

ポリオレフィン系ゴムの中では、粉末成形体の柔軟性、機械的強度及び耐寒衝撃性をより高める観点から、JIS K-6253 (1997) のA硬度が80以下であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましい (要件④)。

#### 【0016】

ポリオレフィン系ゴムのメルトフローレート (MFR) は、粉末成形用パウダーの熔融性、粉末成形体の機械的強度、耐磨耗性をより高める観点から、好ましくは0.5~50 g/10分であり、より好ましくは1~30 g/10分である。なお、MFRは、JIS K-7210 (1976) に従って、温度190℃、荷重21.18 Nの条件で測定される。

#### 【0017】

オレフィン系熱可塑性エラストマーにおけるポリオレフィン系樹脂及びポリオレフィン系ゴムの含有量は、通常ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して20~300重量部であるが、得られる粉末成形体の柔軟性、耐熱性及び耐寒衝撃性の観点から、好ましくは25~150重量部である。

#### 【0018】

ポリマー粒子 (A) がオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有する場合、さらに水添共役ジエン重合体を含有することにより、粉末成形体の機械的強度を向上させることができる。該水添共役ジエン重合体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2-3-ジメチルブタジエンなどの炭素原子数4~8の共役ジエン1種又は2種以上の重合体である原料共役ジエン重合体を水添したものをあげることができ、ポリブタジエンの水添物、ポリイソプレ

ンの水添物などを用いることができる。原料共役ジエン重合体を水添することにより、共役ジエンから誘導される繰返し単位にある不飽和結合が飽和されるが、該飽和されてなる単位を水添共役ジエン単位とした場合、水添共役ジエン重合体としては、得られる粉末成形体の柔軟性の観点から、側鎖の炭素数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量が50重量%を超えることが好ましい。ただし、水添共役ジエン重合体中の水添共役ジエン単位の含有量を100重量%とする。また、水添共役ジエン重合体は、該割合が異なる2以上のブロックから構成されていてもよい。このような水添共役ジエン重合体としては、特開平3-74409号公報に記載の重合体、J S R株式会社製の「ダイナロンCEBC6200」などの市販品等があげられる。

#### 【0019】

上記水添共役ジエン重合体を含有する場合、その含有量は得られる粉末成形体の引張強度および柔軟性の観点から、オレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、好ましくは1~20重量部であり、より好ましくは2~10重量部である。

#### 【0020】

ポリマー粒子(A)がオレフィン系熱可塑性エラストマーを含有する場合、得られる粉末成形体の耐摩耗性をより高める観点から、分子中にシロキサン結合を有するシリコン化合物をオレフィン系熱可塑性エラストマーに含有せしめることが好ましい。該シリコン化合物は、アクリル、エポキシ、カルボン酸、アミン、ウレタン等で変性されていてもよい。

#### 【0021】

上記シリコン化合物を含有せしめる場合、その含有量はオレフィン系熱可塑性エラストマー100重量部に対して、粉末成形用パウダーの溶融性、得られる粉末成形体の機械的強度の観点から、通常は0.1~10重量部であり、好ましくは0.3~7重量部であり、より好ましくは0.5~5重量部である。

#### 【0022】

スチレン系熱可塑性エラストマーとは、ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体又はその水添物である。

## 【0023】

スチレン系熱可塑性エラストマーに用いられるビニル芳香族化合物としては、例えば、炭素原子数8～12のビニル芳香族化合物が用いられ、そのビニル基の1位又は2位がメチル基などのアルキル基などで置換されていてもよく、具体的には、スチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどをあげることができ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中では、得られる粉末成形体の機械的強度をより高める観点から、スチレンが好ましい。

## 【0024】

共役ジエンとしては、例えば、炭素原子数4～8の共役ジエンが用いられ、1,3-ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2-3-ジメチルブタジエンなどをあげることができ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中では、得られる粉末成形体の機械的強度をより高める観点から、1,3-ブタジエン及び／又はイソプレンが好ましい。

## 【0025】

ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体としては、たとえば、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体などがあげられ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いられる。また、これらは公知の方法により製造することができる。

## 【0026】

ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体は、構造が1つのブロックからなるものでもよく、構造が異なる2以上のブロックから構成されてもよい。構造が1つのブロックからなるものとしては、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとがランダムに配列した構造の共重合体、たとえば、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-イソプレンランダム共重合体などがあげられる。構造が異なる2以上のブロックから構成されるものとしては、たとえば、スチレン単独重合体ブロック-ブタジエン単独重合体から構成される共重合体、スチレン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブロックから構成される共重合体、スチレン単独重合体ブロック-ブタジエン単独重合体ブロック-スチレン単独重合体ブロックから構成される共重合体、スチレン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブ

ロックスチレン単独重合体ブロックから構成される共重合体、スチレン単独重合体ブロック-ブタジエン-イソプレン共重合体ブロック-スチレン単独重合体ブロックから構成される共重合体、スチレン単独重合体ブロック-スチレン-ブタジエン共重合体ブロック-スチレン単独重合体ブロックから構成される共重合体等が挙げられ、かかる共重合体においてスチレン-ブタジエン共重合体ブロックはスチレンとブタジエンとがランダムに共重合した構造のブロックであってもよいし、スチレン単位の含有量が徐々に減少又は増加するテーパ状の構造のブロックであってもよい。

#### 【0027】

ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物とは、前述のビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体を水素添加することにより得られる重合体であり、ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体と同様、構造が1つのブロックからなるものでもよく、構造が異なる2以上のブロックから構成されてもよい。ビニル芳香族化合物と共役ジエンの共重合体の水添物としては、たとえば、スチレン-1,3-ブタジエン共重合体水添物、スチレン-イソプレン共重合体水添物があげられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0028】

スチレン系熱可塑性エラストマーのJIS K-7210に従って230℃、荷重21.18Nで測定したメルトフローレート(MFR)は、得られる粉末成形体の機械的強度、耐磨耗性及び得られる粉末成形用パウダーの熔融性をより高める観点から、好ましくは1~200g/10分であり、より好ましくは2~100g/10分であり、更に好ましくは3~80g/10分である。

#### 【0029】

スチレン系熱可塑性エラストマーは、官能基で変性されていてもよく、官能基としては、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基及びエポキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を用いることができる。これら官能基で変性したスチレン系熱可塑性エラストマーを用いた場合、例えば得られる粉末成形体をポリウレタン発泡層と接着して二層成形体又は多層成形体を製造する場合に、ポリウレタン発泡層との接着性が向上するという利点

を得ることが可能である。

### 【0030】

スチレン系熱可塑性エラストマーの中では、得られる粉末成形体の機械的強度の観点から、下記要件⑤を充足するビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物であることが好ましい。

⑤：下記（a）及び（b）の構造単位を含有するビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体を水添してなること

（a）：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

（b）：下記（b1）及び（b2）から選ばれる少なくとも一種類のブロック

（b1）：ビニル芳香族化合物と共役ジエンの共重合体ブロック

（b2）：共役ジエン重合体ブロック

### 【0031】

上記の要件⑤を充足するビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物は、一般式  $[(a)-(b)]_n$ 、 $[(a)-(b)]_n-(a)$ 、 $[(b)-(a)]_n-(b)$ （ただし、 $n$ は1以上の整数であり、（a）及び（b）が複数の場合、複数の（a）及び（b）はそれぞれ同じであっても異なってもよい。）で表わされる構成を有し、例えば  $[(a)-(b1)]_n-(a)$ 、 $[(a)-(b2)]_n-(a)$  で表わされるものがあげられる。

### 【0032】

上記の要件⑤を充足するビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物の中では、得られる粉末成形体の機械的強度の観点から、 $(a)-(b1)-(a)$ 、 $(a)-(b2)-(a)$  で表わされるスチレンージエン系共重合体が好ましく、例えばスチレン単独重合体ブロックーブタジエーンスチレン共重合体ブロック（ランダム共重合ブロックまたはスチレンが漸増するテーパー状ブロック）ースチレン単独重合体ブロックから構成された重合体の水添物、スチレン単独重合体ブロックーブタジエン単独重合体ブロックースチレン単独重合体ブロックから構成された重合体の水添物、スチレン単独重合体ブロックーイソプレンースチレン共重合体ブロック（ランダム共重合ブロックまたはスチレンが漸増するテーパー

一状ブロック)、スチレン単独重合体ブロックから構成された重合体の水添物、スチレン単独重合体ブロック-イソプレン単独重合体ブロック-スチレン単独重合体ブロックから構成された重合体の水添物などがあげられ、これらの中では、(a)-(b2)-(a)で表わされる該ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物がより好ましく、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体水添物が特に好ましい。

#### 【0033】

スチレン系熱可塑性エラストマーの全ビニル芳香族化合物単位含有量(T:重量%)は、得られる粉末成形体の柔軟性の観点から、スチレン系熱可塑性エラストマー中の全単量体単位含有量を100重量%とすると、10~18重量%であることが好ましく、12~17重量%であることがより好ましい(要件⑥)。なお、全ビニル芳香族化合物単位含有量は、該スチレン系熱可塑性エラストマーの四塩化炭素等溶液を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR測定により求めることができる。

#### 【0034】

スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、得られる粉末成形体の柔軟性及び耐折り曲げ白化性観点から、側鎖の炭素原子数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量(V:重量%)が60重量%を超えるビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物が好ましく、側鎖の炭素原子数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量が65~85重量%であるビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物がより好ましく、側鎖の炭素原子数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量が70~80重量%であるビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物が更に好ましい(要件⑦)。ただし、ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物中の水添共役ジエン単位の含有量100重量%とする。なお、ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体を水添することにより、該重合体の共役ジエンから誘導される繰り返し単位にある不飽和結合が飽和されるが、該飽和されてなる単位を水添共役ジエン単位とし、該水添共役ジエン単位の含有量は、赤外分析を用い、モレロ法により求めることができる。

#### 【0035】

スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、得られる粉末成形体の耐熱性(成

形体表面の光沢およびブリード物防止)の観点から、(a) ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単位の含有量 (S:重量% ただし、スチレン系熱可塑性エラストマー中のビニル芳香族化合物単位の含有量を100重量%とする。)、要件⑥の(T)、要件⑦の(V)の関係が、下記式(1)を満足すること(要件⑧)を充足することが好ましい。

$$V \leq 0.375 \times S + 1.25 \times T + 4.0 \quad (1)$$

#### 【0036】

これらのうち、上記要件⑤～⑧を充足するスチレン系熱可塑性エラストマーを使用した場合は、機械的強度、柔軟性、耐折り曲げ白化性及び耐熱性(成形体表面の光沢およびブリード物防止)に優れた粉末成形体を得ることができる。

#### 【0037】

上記要件⑤～⑧を充足するスチレン系熱可塑性エラストマーは、たとえば特開平3-72512号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-271327号公報、特開平6-287365号公報などに記載された方法によって製造することができる。

#### 【0038】

また、上記スチレン系熱可塑性エラストマーに、上記のポリオレフィン系樹脂を含有させて使用することもでき、該ポリオレフィン系樹脂の含有量は、スチレン系熱可塑性エラストマー100重量部に対し、通常500重量部以下であり、好ましくは50～400重量部である。

#### 【0039】

ポリウレタン系熱可塑性エラストマーとは、ポリウレタンをハードセグメントに、ポリオールやポリエステルをソフトセグメントに有する熱可塑性エラストマーである。必要に応じて、安定剤や顔料が配合されてなる。また、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーからなるパウダーとしては、三洋化成工業株式会社製のメルテックスLA等が挙げられる。

#### 【0040】

ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマーとは、ポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤及び必要に応じて安定剤や顔料が配合されなる熱可塑性エラストマーである。ポリ



塩化ビニル系熱可塑性エラストマーとしては、例えば住友化学工業株式会社製スミリットFLX等が挙げられる。また、塩化ビニル系熱可塑性エラストマーは、さらにNBR（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム）や、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム）等のポリマーが配合されていてもよい。この場合、耐寒衝撃性の優れた粉末成形体を得ることができる。

#### 【0041】

ポリアミド系熱可塑性エラストマーとは、結晶性で熔融温度の高いポリアミドをハードセグメントとして有し、非結晶性でガラス転移温度の低いポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとして有するブロックコポリマーである。必要に応じて、顔料や安定剤が配合される。ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、ポリエーテルエステルタイプ及びポリエステルアミドタイプの2種類に大別される、また、ポリアミド系熱可塑性エラストマーは、さらにNBR（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム）や、EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム）等のポリマーが配合されていてもよい。この場合、耐寒衝撃性の優れた粉末成形体を得ることができる。

#### 【0042】

熱可塑性エラストマーとしては、得られる粉末成形体の機械的強度、耐折り曲げ白化性、耐熱性（成形体表面の光沢及びブリード物防止）及び耐光性を高める観点から、オレフィン系熱可塑性エラストマー及びスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマーが好ましく、ポリオレフィン系樹脂及び上記要件④の要件を充足するポリオレフィン系ゴムからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー及び上記要件⑤～⑧のすべてを充足するスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する熱可塑性エラストマーがより好ましい。

#### 【0043】

この場合、ポリオレフィン系ゴムの含有量は、得られる粉末成形体の柔軟性、耐寒衝撃性、耐熱性及び耐光性をより高める観点から、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、好ましくは20～200重量部であり、より好ましくは25～150重量部である。また、スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量は、得られる粉末成形体の機械的強度、耐折り曲げ白化性、耐熱性及び耐光性をより高

める観点から、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、好ましくは20～300重量部であり、より好ましくは25～150重量部である。

#### 【0044】

ポリマー粒子(A)は、上記の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーの他に、共役ジエン重合体、天然ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等のゴム質重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びこれらのけん化物、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体等の他の重合体成分を含有しているもよい。

#### 【0045】

ポリマー粒子(A)は、たとえば鉱物油系軟化剤や、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系、アミド系等の耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、シリコン化合物、金属石鹸、パラフィン系、マイクロクリスタリン系、水添テルペン樹脂等のワックス、防かび剤、抗菌剤、フィラー、発泡剤などの各種添加剤などを含有しているもよい。

#### 【0046】

ポリマー粒子(A)が顔料を含有する場合、所望の色の粉末成形体を得ることができる。顔料としては、アゾ系、フタロシアン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

#### 【0047】

ポリマー粒子(A)に用いられる熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有する重合体組成物を得るためには、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを構成する上記の重合体成分と、必要に応じて他の重合体成分及び／又は添加剤とを熔融混練すればよい。また、上記の成分の全種類あるいは数種類を選択して混練又は動的架橋した後に、選択しなかった成分を熔融混練することによっても製造することができる。ここで、熔融混練には、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ロール等の公知の混練設備を用いることができる。な

お、他の重合体成分や添加剤は、これらが予め配合された上記の重合体成分（熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを構成する重合体成分）を用いることによって配合することもできるし、上記の重合体成分（熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを構成する重合体成分）の混練や動的架橋の際に配合することもできる。

#### 【0048】

ポリマー粒子（A）のメルトフローレート（MFR）は、10 g／10分以上であり、好ましくは30～100 g／10分である。該MFRが小さすぎる場合は、粉末成形用パウダーの熔融性に劣る場合がある。該MFRが大きすぎる場合は、得られる粉末成形体の機械的強度に劣る場合がある。なお、MFRは、JIS K-7210（1976）に従って、温度230℃、荷重21.18Nの条件で測定される。

#### 【0049】

本発明のポリマー粒子（A）の製造方法において、機械的粉碎法としては、好適には、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有するペレットを、該熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーのガラス転移温度以下に冷却した後に、該ペレットを内温が－72～－88℃、好ましくは－74～－85℃であるミルを用いて粉碎する方法があげられる。該方法においては、ミルの内部の温度が高すぎると、得られる粉末成形用パウダーの平均粒径が大きくなることがあり、また、ミルの内部の温度が低すぎると、得られる粉末成形用パウダーに含まれる150 μm以下のパウダーの含有量が多くなることがある。なお、ミルの内部の温度は、通常ミル内に電磁弁等を通して冷媒（液体窒素、冷却された窒素ガスなど）を投入することにより自動的に制御することができる。

#### 【0050】

本発明のポリマー粒子（A）の製造に用いられるミルとしては、リンレックスミル、ピンミル、ディスクミル、ボールミル、ターボミル等の各種ミルをあげることができる。

#### 【0051】

リンレックスミルとは、ミルの外周に固定された多数の鋭利部を有するライナ

ーと、複数の刃を有するプレートとからなるミルである。通常、プレートの回転軸は該リンレックスミルの中央部に設置される。プレートに固定された刃とライナーとの間に衝撃を加えることにより、上記のペレットが粉碎される。ここで、該リンレックスミルのサイズ、プレートのサイズ、プレートの回転数、プレートに固定される刃の数等は適宜選択される。該リンレックスミルとしては、例えばホソカワミクロン株式会社製のLXシリーズが挙げられる。なお、該リンレックスミルは、分級機構を有していてもよい。

#### 【0052】

ピンミルとは、多数のピンが融着固定された一对の円盤状のディスクを内部に有するミルである。一对のディスクを逆方向に回転させる、あるいは片方のディスクを固定しもう一方のディスクを回転させることにより、該ディスク間で該ペレットを粉碎し、粉末成形用パウダーが得られる。ここで、該ピンミルのサイズ、ディスクのサイズ、ディスクの回転数、ディスクに融着固定されるピンの数、ディスク間の距離等は適宜選択される。

#### 【0053】

ディスクミルとは、多数の鋭利部（ブレード）を有する一对の円盤状のディスクを内部に有するミルである。一对の該ディスクを逆方向に回転させる、あるいは片方のディスクを固定しもう一方のディスクを回転させることにより、該ディスク間で上記のペレットを粉碎し、粉末成形用パウダーを得ることができる。ここで、該ディスクミルのサイズ、ディスクのサイズ、ディスクの回転数、ディスク上の鋭利部（ブレード）の数、ディスク間の距離等は適宜選択される。

#### 【0054】

ボールミルとは、耐磨耗材が内張りされているドラムの中に、ボールとペレットを投入し、ドラムを回転させることにより、該ペレットを粉碎する粉碎機である。

#### 【0055】

なお、上記のミルにより粉碎されたパウダーを分級して所望の粒度に制御して使用することもできる。例えば、 $600\mu\text{m}$ を超えるパウダーが5重量%を超えて生成した場合、粉末成形用パウダーの溶融性が低下し、得られた粉末成形体に

ピンホール等の不具合が生じる場合がある。この場合は、上記の  $600\mu\text{m}$  を超えるパウダーを篩振とう機等を使用して分級後、除去して使用することができる。なお、 $600\mu\text{m}$  を超えるパウダーを、再度上記のミルに投入して機械的に粉碎し、合わせて使用することもできる。

#### 【0056】

本発明の粉末成形用パウダーは、ポリマー粒子 (A) と微細粉体をドライブレンドすることにより、その粉体流動性を向上させることができる。該微細粉体としては、通常 1 次粒径が  $10\mu\text{m}$  以下である微細粉体が用いられる。該微細粉体としては、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等の無機酸化物 (その表面はジメチルシリコンオイル等でコーティングされていてもよいし、トリメチルシリル基等で表面処理されていてもよい) ; アクリル系重合体 (例えば特開 2001-123019 号公報を参照) やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂; ポリウレタン等の熱硬化性樹脂; ペースト用塩化ビニル樹脂; 脂肪酸金属塩; 炭酸カルシウム; 粉末顔料 (ただし、顔料を熱可塑性エラストマー組成物に含有せしめる場合は、その顔料と同色であることが好ましい。アゾ系、フタロシアン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料等があげられる。) 等があげられ、これらは、1 種または 2 種以上組み合わせてもちいられる。該微細粉体の 1 次粒径は  $10\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $5\mu\text{m}$  以下であり、更には  $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  であることが好ましい。ここで 1 次粒径とは、透過型電子顕微鏡 (TEM) により微細粉体の写真を撮影し、任意に 1000 個程度の粒子を選択して粒子の直径を測定し、これらの粒子の直径を粒子の個数で除した値である。

#### 【0057】

これら微細粉体は単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いて使用される。たとえば、無機酸化物単独を用いることもできるし、粉末顔料と無機酸化物とを組み合わせ用いることも可能である。また、該微細粉体として、1 次粒径が異なる微細粉体を 2 種以上組み合わせ用いてもよく、例えば、1 次粒径が  $300$

nm以下の微細粉体と、300nm～10 $\mu$ mの微細粉体を組み合わせて使用した場合、各々を単独で用いた場合と比較して、さらにパッキング性及び耐凝集性の優れた粉末成形用パウダーを得ることができる。

#### 【0058】

微細粉体の添加量はポリマー粒子(A)100重量部に対して、通常0.1～10重量部であり、好ましくは0.2～8重量部である。該添加量が少なすぎると、粉体流動性の向上効果が十分でない場合があり、該添加量が多すぎると、粉末成形用パウダーの溶融性が低下する場合がある。

#### 【0059】

上記ポリマー粒子(A)に、上記微細粉体をドライブレンドする方法としては、該微細粉体がポリマー粒子(A)上に均一付着する方法であれば、特に限定されるものではない。例えば、ジャケットのついたブレンダーや高速回転型ミキサー、ナウターミキサー、ユニバーサルミキサー等を使用してバッチブレンドする方法などがあげられる。なお、配合は通常常温で行われる。

#### 【0060】

また、ポリマー粒子(A)及び微細粉体を定量的かつ連続的に投入でき、混合攪拌羽を有し所定の時間ドライブレンドした後、排出口から連続的に排出できる機構を有するミキサーを使用した場合、生産性に優れる点で好ましい(例えば、米国特許第4,512,732号を参照)。配合は通常予め粉碎して得られたポリマー粒子(A)と該微細粉体を使用して常温で行われるが、得られる粉末成形用パウダーの粉体流動性を高める観点から、該ミキサーのジャケットに冷却用配管(通常は水冷である)を設置して昇温を防ぐ等の対策を施すことが好ましい。

また、上記のミルと該ミキサーを直結し、ポリマー粒子(A)が該ミルの出口から粉碎後に排出された直後に、該微細粉体を定量的かつ連続的に該ミキサーで配合することも可能であるが、この場合はさらに生産性に優れる。なお、使用する該ミキサーのサイズ、混合攪拌羽の形状、回転条件、ポリマー粒子(A)及び微細粉体の該ミキサーへの供給速度等は、適宜選択される。

#### 【0061】

また、上記ミルとナウターミキサーを直結し、ポリマー粒子(A)が上記ミル

の出口から粉砕後に排出された直後に、該微細粉体を定量的かつ連続的に該ミキサーでドライブレンドすることも可能である。この場合、配合された粉末成形用パウダーがナウターミキサーの容量まで貯蔵された後で排出されるため、フレコン（フレキシブルコンテナ）等への粉末成形用パウダーの充填及び出荷を容易に行うため、生産性に優れる。また、該ナウターミキサーのジャケットを温水で加温しながらドライブレンドすると、排出時までには該粉末成形用パウダーが加温されるため、得られた粉末成形用パウダーが吸湿し難いという利点もある。

#### 【0062】

粉末成形用パウダーの平均粒径は、 $200 \sim 350 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $220 \sim 330 \mu\text{m}$ である。平均粒径が小さすぎる場合は、粉末成形用パウダーの作業性に劣る場合がある。また、平均粒径が大きすぎる場合は、粉末成形用パウダーの溶融性に劣る場合がある。なお、粉末成形用パウダーの平均粒径は、JIS Z-8801（1976）に規定される標準篩を用い、JIS R-6002（1978）に従い、篩い分け法により測定される。

#### 【0063】

また、本発明の粉末成形用パウダーに含まれる粒径 $150 \mu\text{m}$ 以下のパウダーの含有量は25重量%以下であり、好ましくは22重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下である。該含有量が大きすぎる場合は、作業性に劣る場合がある。ただし、粉末成形用パウダーを100重量%とする。なお、該含有量は、JIS Z-8801（1976）に規定される標準篩を用い、JIS R-6002（1978）に従い、篩い分け法により測定される。

#### 【0064】

また、本発明の粉末成形用パウダーに含まれる粒径 $600 \mu\text{m}$ を超えるパウダーの含有量は、得られる粉末成形体の機械的強度を高める観点から、5重量%以下であることが好ましく、さらには3重量%以下であることが好ましい。ただし、粉末成形用パウダーを100重量%とする。なお、該含有量は、JIS Z-8801（1976）に規定される標準篩を用い、JIS R-6002（1978）に従い、篩い分け法により測定される。

#### 【0065】

本発明の粉末成形用パウダーは、粉末スラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などの種々の粉末成形法に適用することができるが、中でも粉末スラッシュ成形法に好適である。

#### 【0066】

例えば、粉末スラッシュ成形法では、以下に示す第一工程から第五工程からなる方法により製造される。

第一工程：ポリマー粒子（A）の熔融温度以上に加熱された金型の成形面上に、粉末成形用パウダーを供給する工程

通常、金型温度は160～320℃であり、金型の加熱方法は、ガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油内又は熱流動砂内への浸漬方式、高周波誘導加熱方式などが用いられる。

第二工程：第一工程の成形面上で粉末成形用パウダーを所定の時間加熱し、少なくともその表面が熔融したパウダーを互いに融着させる工程

第三工程：第二工程において所定時間経過した後に、融着しなかった粉末成形用パウダーを回収する工程

第四工程：必要に応じて、熔融した粉末成形用パウダーがのっている金型をさらに加熱する工程

第五工程：第四工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から脱型する工程

#### 【0067】

また、上記の脱型性をより高めるため、第一工程でポリマー粒子（A）の熔融温度以上に金型を加熱する前に、該金型の成形面上に、フッ素系及び／又はシリコン系離型剤をコートしておいてもよい。フッ素系スプレーとしては、ダイキン社製のダイフリーGA-6010（有機溶剤希釈品）、ME-413（水希釈品）等が、シリコン系スプレーとしては、例えば信越シリコン社製のKF96SP（有機溶剤希釈品）、フリリース800（水希釈品）等が挙げられる。

#### 【0068】

本発明の粉末成形体は単層成形体として使用してもよく、成形体の片面及び／又は両面に他の層を積層した多層成形体として使用してもよい。該他の層として



は、合成樹脂層や金属層などがあげられ、該合成樹脂層を構成する合成樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリアミド樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリエステル樹脂、ABS（アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体）、接着性樹脂などをあげることができる。なお、これらの層は発泡処理されていてもよい。

#### 【0069】

また、本発明の成形体は、たとえばインストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、ピラー等の自動車内装部品等に最適に使用することができる。

#### 【0070】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

はじめに、本発明における各種評価方法および原料について説明する。

##### [1] 評価方法

###### (1) メルトフローレート (MFR)

JIS K-7210 (1976) に従い、荷重 21.18 N、温度 230℃ にて測定した。

###### (2) ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物中のビニル芳香族化合物単位の含有量 (T: 重量%)

ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR 測定法 (周波数 90 MHz) より求めた。

###### (3) (a) ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単位の含有量 (S: 重量%)

ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR 測定法 (周波数 90 MHz) より求めた。

###### (4) 側鎖の炭素数が 2 以上である水添共役ジエン単位の含有量 (V: 重量%)

赤外分析を用い、モレロ法により求めた。

###### (5) ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物の水添率

ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体の四塩化炭素溶液、ビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体水添物の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR測定法（周波数90MHz）より求めた。

#### 【0071】

##### （6）粉末成形用パウダーの平均粒径

JIS Z-8801（1976）にて規定されている標準篩を用いて、JIS R-6602（1978）に従い、篩い分け法により測定した。なお、この時、 $500\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $212\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $106\mu\text{m}$ の標準篩を使用し、ふるい振とう機（飯田製作所製）を用いて、周波数165Hz、振幅1.2cmで10分間振とうさせた。

（7）粉末成形用パウダーに含まれる粒径が $150\mu\text{m}$ 以下のパウダーの含有量  
上記の平均粒径を測定後、 $150\mu\text{m}$ の標準篩を通過したパウダーの割合（重量%）を求めた。

##### （8）無機粉体の1次粒径

無機粉体を2000～5000倍の倍率で電子顕微鏡にて観察し、その中から任意に50個の粉体の直径を測定し、数平均値より求めた。

#### 【0072】

##### （9）粉末成形用パウダーの作業性

後述の方法で製造した粉末成形用パウダー1kgを、ポリエチレン製透明袋（サーモ株式会社製、 $26\text{cm}\times 38\text{cm}\times 0.03\text{mm}$ 厚）に投入し、室温で1時間放置した。次いで、該粉末成形用パウダーを該ポリエチレン製袋の開口部を下に向けることにより排出した後、大気中に存在している滞留している該粉末成形用パウダーの様子を観察し、下記の基準によって評価した。

1：粉末成形用パウダーの滞留が観察された。

2：粉末成形用パウダーの滞留がほとんど観察されなかった。

##### （10）粉末成形用パウダーの粉体流動性

JIS K-6722（1977）に記載の、かさ比重測定装置の漏斗に $100\text{cm}^3$ の粉末成形用パウダーを入れた後、ダンパーを開いてから全パウダーが漏斗から抜け出るまでの時間を測定した。

## (11) 粉末成形用パウダーの溶融性

粉末成形用パウダーを、290℃に加温されたニッケル製金型（15cm×15cm×3mm厚）上に使用してふりかけ、15秒経過後に該金型に付着しなかった余剰の粉末成形用パウダーを払い落とした。次いで、該粉末成形用パウダーが付着した該金型を、雰囲気温度290℃に保たれたギヤーオープン中に投入し1分間加熱した。次いで、該金型を冷却後、シート上の粉末成形体を該金型から脱型した。得られた粉末成形体の表面（金型に接触していた側の面）上に発生したピンホールの様子を、下記の基準により目視で判定した。

- 1：粉末成形体の表面上にピンホールが観察された。
- 2：粉末成形体の表面上にピンホールが観察されなかった。

## 【0073】

## 〔2〕原料

## ①熱可塑性エラストマー

ポリオレフィン樹脂：プロピレンーエチレンランダム共重合体樹脂（住友化学工業株式会社製 PPD200、エチレン単位含有量5重量%、MFR=220g/10分）

エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体：エチレンーオクテン共重合体（デュポンダウエラストマー社製 エンゲージ8411、MFR=18g/10分（但し荷重21.18N、温度190℃にて測定）、A硬度76）

ビニル芳香族化合物ー共役ジエン共重合体水添物：スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体の水添物（全スチレン単位含有量15重量%、ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単位の含有量100重量、側鎖の炭素数が2以上である水添共役ジエン単位の含有量80重量%、共役ジエン単位の二重結合の水添率98%）

## ②添加剤

水添テルペン樹脂：ヤスハラケミカル（株）社製、クリアロンM115

酸化防止剤：チバスペシャリティーケミカルズ（株）社製 IRGANOX 1076

滑剤：日本精化（株）社製 ニュートロンS（エルカ酸アミド）

顔料：グレー色顔料（住化カラー（株）社製 グレー PPM8Y1853）

③無機粉体

シリカ：日本アエロジル（株）社製 OX50、1次粒径50nm

アルミナシリカ：水澤化学工業（株）社製 JC30、1次粒径3 $\mu$ m

【0074】

実施例 1

[粉末成形用パウダーの製造]

プロピレン-エチレン共重合体樹脂100重量部、エチレン-オクテン共重合体84重量部、スチレン-ブタジエンスチレン共重合体の水添物113重量部、水添テルペン樹脂16重量部、酸化防止剤1.8重量部、滑剤0.6重量部、顔料9重量部を、二軸混練機（日本製鋼所（株）社製、TEX-44HCT）を用いて、シリンダー温度150℃で混練して熱可塑性エラストマーを作成し、これを切断機で切断してペレットとした。なお、該熱可塑性エラストマーのメルトフローレート（MFR）は、80g/10分であった。

該ペレットを、液体窒素中に10分間浸した後、ハンマーミル（ホソカワミクロン株式会社製 リンレックスミルLX-0型）を用いて粉碎した。この時、ミルの内部の温度（ミルの出口に設けられた熱電対により測定）は-75℃であり、プレートの回転数は11000rpmであった。

次いで、この熱可塑性エラストマーパウダー100重量部あたりに、シリカ1.0重量部及びアルミナシリカ2.0重量部をヘンシェルミキサー（川田製作所社製、5リッタースーパーミキサー）を用いてドライブレンドし（1500rpmで1分間配合後）、粉末成形用パウダーを得た。得られた粉末成形用パウダーの平均粒径、粉末成形用パウダーに含まれる150 $\mu$ m以下のパウダーの割合、粉体流動性、作業性及び溶融性の評価結果を表1に示す。

【0075】

比較例 1

ミルの内部の温度を-100℃とした以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表1に示す。

【0076】

## 比較例 2

ミルの内部の温度を $-120^{\circ}\text{C}$ とした以外は、実施例 1 と同様に行った。評価結果を表 1 に示す。

【0077】

## 比較例 3

ミルの内部の温度を $-60^{\circ}\text{C}$ としたが、粉碎時のせん断発熱により熱可塑性エラストマーからなるペレットが溶融互着したため、粉碎を行うことができなかった。

【0078】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粉碎条件				
ミルの内部の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	-75	-100	-120	-60
粉末成形用パウダーの性状				
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	263	193	150	—
150 $\mu\text{m}$ 以下のパウダーの含有量 (重量%)	22	35	51	—
物性評価				
作業性	2	1	1	—
粉体流動性 (秒)	15.8	18.8	26.4	—
溶融性	2	2	2	—

【0079】

## 【発明の効果】

本発明により、溶融性、粉体流動性および作業性に優れる粉末成形用パウダーおよびその製造方法を提供することができた。該粉末成形用パウダーは、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、ピラー等の自動車内装部品等に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熔融性、粉体流動性および作業性に優れる粉末成形用パウダー及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含有するポリマー粒子（A）を有し、下記要件①～③を充足する粉末成形用パウダー。

①：JIS K-7210（1976）に従い、荷重21.18N、温度230℃で測定されるポリマー粒子（A）のメルトフローレートが、10g／10分以上であること。

②：粉末成形用パウダーの平均粒径が200～350 $\mu$ mであること。

③：粒径が150 $\mu$ m以下であるパウダーの粉末成形用パウダー中の含有量が25重量％以下であること（ただし、粉末成形用パウダーを100重量％とする。）。

【選択図】 なし

特願 2003-019918

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社